

명세서

APPARATUS OF CATALYTIC GASIFICATION FOR REFINED BIOMASS FUEL AT LOW TEMPERATURE AND THE METHOD THEREOF

기술분야

- [1] 본 발명은 무기물 회재가 적고 질소 성분은 비교적 많이 함유한 바이오메스를 대도시 지역난방에서 청정연료로 사용하기 위한 가스화 기술에 관한 것이다.
- [2] 특히, 본 발명은 바이오메스 유기 폐기물/중질유/석탄을 정제 혼합한 물질(SOCA : Sludge-Oil-Coal Agglomerates)을 청정가스화하여 가스연료로 제조하는 장치 및 제조방법에 관한 것이다.
- [3] 여기서 청정 가스화된 가스연료란 가스엔진, 가스터빈, 증기터빈 종합 발전, 연료전지, 보일러 등의 가스 발전장치나 열이용 기기에서 이용 가능한 청정 가스연료를 뜻하며, 또한 바이오메스란 하수 슬러지, 펄프 슬러지 등 산업폐기물이나 가정 쓰레기, 분뇨 등의 생활폐기물, 농산물의 폐재, 가축류의 분뇨 또는 절단한 목재류 등 유기성 고체물질을 총칭한다.

배경기술

- [4] 가스화 기술은 초기에는 석탄 덩어리를 무촉매 상태에서 편리한 가스연료 또는 합성 가스를 제조하는 목적으로 시작하여 근래에는 대부분 미분탄에 대한 고정상 가스화 및 촉매 가스화 등의 방향으로 발전되고 있다.
- [5] 이후 유동층 연소 기술을 이용한 유동촉매 가스화 등은 중질유 개질 등의 목적으로 나타나고 점차 석탄 및 바이오메스 가스화로의 적용이 시도되면서 타르 발생을 최소화하는 고온 가스화와 청정화하는 방안으로 추진되어 왔다.
- [6] 고체 연료는 공기, 산소 및 스팀과 같은 반응성 물질과의 가스화에 의해 가연성 가스, 응축성 액체/타르(Tar) 및 고체 잔류물 등으로 변환된다. 일반적으로 가스화는 고체연료로부터 가스연료를 최대화하나, 부분 가스화 공정에서는 제한적으로 응용되고 있다. 또한 열분해(Pyrolysis)는 가스화와 차이가 있는데, 이는 불활성 분위기 상태에서 이루어지는 열적 분해(Thermal decomposition)를 말한다. 그러나 가스화의 초기 단계에서는 먼저 탈휘발화되는 열분해 상태가 되는데, 이 때는 연료가 차르(Char)와 휘발성분으로 분해된다. 이러한 탈휘발화 이후에 차르와 가스 성분과의 2차 반응에 의해 가스화의 최종 성분 분포를 갖는 제품이 얻어진다. 실제적으로 제품의 분포도는 가스화 장치 형상과 조업 조건에 따라 크게 영향을 받는다.
- [7] 고온 가스화에서는 석탄이나 슬러지에 함유된 무기물질의 대부분이 회재나

슬래그(Slag)로 발생되며, 철분이나 나트륨과 같은 무기물질은 900°C 이상에서 휘발되어 열교환기 벽면 등에 용착된다. 또한 연료에 함유된 질소(Fuel-N)는 가스화 과정에서 NH_3 , HCN , N_2 등으로 변하는데, 이는 가스화 반응기, 연료 물성 및 운전 조건 등에 따라 다르다.

- [8] 석탄의 가스화는 일반적으로 고온에서 행해지므로 많은 에너지가 필요하고, 이로 인하여 얻어지는 가스의 발열량은 낮으면서도 재(Ash)가 용융 상태로 되어 시스템이 비대하거나 복잡한 것이 일반적이다. 그러나 촉매를 사용함으로써 가스의 조성 및 운전 조건 등을 개선할 수 있는데, 비교적 저온에서 무촉매시의 가스조성을 얻고, Fuel-N의 전환에도 도움을 줄 수 있다. 일부 보고에 의하면 촉매물질과 반응 온도에 따라 Fuel-N의 NH_3 및 HCN 의 N_2 변환은 아래와 같이 차이가 있는데, 전자의 경우는 Fe 및 Ni 촉매가 900°C 이상에서 양호하며, 후자는 돌로마이트(Dolomite) 촉매 등이 800°C 이상에서 양호한 것으로 보고되었다.
- [9] 가스화 가스는 발열량이 낮은 것이 보통인데, LNG의 발열량은 약 10,000kcal/Nm³인데 비하여 발열량이 6,850kcal/kg인 석탄을 가스화하면 1,100~1,450kcal/Nm³의 저발열량의 가스를 얻게 된다.
- [10] 석탄의 저온 촉매가스화에서는 전환율이 낮아 실제로는 회재의 용융온도 이상으로 운전되고 있다. 그러나, 회재량이 적은 바이오메스의 가스화에서는 촉매가스화함으로써 애쉬슬래깅(Ash slagging)이 발생되지 않는 낮은 온도에서 Fuel-N의 NO 전환을 줄이면서 고품위 연료를 얻을 수 있다.
- [11] 한편 이 방법은 고발열량의 폐기물이나 중질유 등의 가스화 또는 석탄과 혼합한 연료에 대해 시도되고 있는데, 특히 염소계 이온이 포함된 폐기물의 경우는 이를 제거하는 공정 또는 가스화 후에 직접 소각하는 경우는 1200°C 이상 온도에서 2초 이상 체류하도록 설계한다. 또한 고품위 고분자 폐기물의 경우는 수소와 같은 고품위 연료를 생산하는 특수가스화 공정도 있다.
- [12] 그러나 이러한 가스화 장치는 원료 중에 회분 등의 불순물이 많이 포함되어 있어 이를 제거 정제하는 설비가 요구되며, 무촉매시에 가스화 전환율을 높이고자 고온화함으로써 용융된 회분이 생성되어 이를 미세화하여 슬래그가 되도록 하는 급냉(Quenching) 시스템 설치가 요구된다. 또한 순산소 또는 공기분리장치를 사용함으로써 운전비나 설치비가 고가가 된다. 발열량이 낮은 원료의 가스화에서는 특히 외부 열원에 의한 간접가열과 수증기만을 유입하여 열분해토록 하는 시스템을 설치하여 경제성을 고려하지 않는 특수 목적으로 사용된다.
- [13] 따라서 무촉매 부분산화 공정의 단점은 고온가스화 반응을 이루기 위해 고가의 순산소 또는 부화산소를 사용해야 하고, 고온 및 고품의 생성가스(주로 CO와 H₂)를 얻기 위해 추가 연료소비가 크며, 고온반응에 적합한 고가의

내열소재를 사용하여야 하고, 반응기의 내구년도 짧아진다는 점이다. 또한, 고정상 반응기에서 고온 부분연소에 의한 유리탄소 발생이 약 2~5% 침적되어 반응효율은 점점 감소되며, 이를 제거하기 위한 추가 비용이 소요된다는 점이다.

- [14] 타르나 찌르가 적은 비교적 청정한 가스연료에 대해서는 순환형 저온 촉매가스화 반응기가 적용될 수 있는데, 촉매의 산화반응과 환원반응성을 이용하는데, 유기물질 탄화수소와 수증기가 산화물촉매(MO) 상에서 생성가스로 전환되며, 이 때 촉매도 환원되어 순수 금속(M)으로 전환된다. 촉매로서 활성이 저하된 금속(M)은 연소반응로에서 다시 금속산화물(MO)로 재생된다. 촉매반응도 400~600°C 정도의 낮은 온도에서 진행되고 액체생성물을 극히 적게 할 수 있는 특징이 있지만 폐기물이나 촉매독 성분이 함유된 폐가스에 적용하기에는 제한적이다.
- [15] 이러한 순환반응 개질반응 촉매로는 일반적으로 Ni과 Co촉매가 일반적이고, V, Cr, Fe, Cu, Mo, Ag, Cd, La, Ce, Perovskite 등도 사용되나, 보다 효율이 좋은 촉매로는 Rh, Ru 등의 귀금속 촉매도 사용되며, 이들을 Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, Si, Ti, Zr 등의 산화물이 2종 이상 조합된 지지체에 담지하는 것이 보통이다. 그러나, 이들 촉매들은 저온에서 촉매독에 의한 활성 저하로 고온 반응 또는 재생하여 안정적으로 사용하고자 하는데, 이 때에 유리된 탄소분이 석출되어 촉매표면을 막거나, 담체와 반응하여 다른 생성물을 형성하는데, 예로서 Ni촉매가 알루미늄과 고온 반응하여 NiAl_2O_4 등이 형성되어 활성이 저하되는 단점이 있다. 이 때에 내고온성 헥사알루미늄에이트(Hexaaluminate, $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) 등을 사용하는 경우도 있다.
- [16] 중금속 등의 고형 불순물이 많이 포함된 액상 폐기물의 경우에 반응기에 촉매를 혼입하고 초임계 상태에서 가스화 반응을 시도하기도 하는데, 사용된 촉매로는 Ru, Pd, R, Pt, Au, Ir, Os, Fe, Ni, Ce, Mn 등을 내고온성 티타니아나, 지르코니아에 함침하여 250~600°C, 5~130MPa 상태에서 운전한 경우가 있다. 이 때 사용된 촉매는 고가의 귀금속류로서 기-액분리기로 회수하여 재사용토록 한다.
- [17] 고체-고체 촉매반응은 사실상 어려워 처음에는 석탄에 알칼리 촉매성분을 함침시키거나 다량 포함된 회재의 알칼리 금속을 이용한 석탄 촉매가스화가 개발되었으나, 근래에는 석탄의 찌르 반응이 미세 휘발에 의한 표면반응에 의해 주로 발생하는 것으로 밝혀지면서, 고체 촉매를 석탄과 함께 섞어 반응토록 하고 있다. 휘발물질이 비교적 많은 아역청탄의 경우 탄산칼륨을 촉매로 사용하였는데, 이 때 회분에 포함된 고형물질에 따라 가스화 특성이 달라진다. 대체로 칼륨 촉매는 그와 결합된 음이온에 따라 활성의 차가 크고, 철 이온은 유황에 의해 쉽게 활성이 저하되며, 니켈 이온은 일시 촉매피독이 보다 심하나

피독물질이 탈착되는 고온에서는 높은 촉매활성을 회복한다.

- [18] 이러한 촉매특성을 이용하여 보다 최적화한 촉매 구성으로 $K_2SO_4 + FeSO_4$ 나 $K_2SO_4 + Ni(NO_3)_2$ 또는 $K_2SO_4 + CaCO_3$ 촉매를 사용하여 700~850°C의 비교적 저온에서 높은 가스화 반응속도의 운전이 가능하였다. 그러나 전환율은 그리 높지 못하여 잔유 회분을 용융화하는 등 복잡한 설비가 요구된다.
- [19] 2단 가스화 방법 중 원통형 반응기 내부에서는 공기가스화가 외부에서는 수증기가스화가 약 850°C에서 되도록 구성하여 중간정도 발열량의 가스생성물을 얻는데, 촉매로 석회석을 사용하여 석탄 중의 유황 피독을 고려하였으며 이 때 반응은 다음과 같이 발생된다.
- [20] $H_2S + CaO \rightarrow CaS + H_2O$
- [21] 이 때에 발생된 고체물질들은 그의 밀도차이를 이용하여 CaS, CaO 및 석회석 등을 반응기에서 분리할 수 있고, 반응기 하부에서도 회재와 석회석을 분리하는 것으로 하였으나 반응기와 공정이 복잡하여 정밀 운전이 요구된다.
- [22] 도 1은 종래의 바이오매스의 무촉매 고온2단 가스화장치로서 도에서 보는 바와 같이 기존 바이오매스 2단 열분해 설비는 바이오매스연료는 연료호퍼(101)로부터 순환유동가열로(102)로 이송되고, 사이클론(103) 및 찰르분리기(104)를 거쳐 가스개질로(105)로 보내지면서 2단 열분해된다. 그 후로 연료화가스는 예열장치(106), 가스급냉기(107)를 거쳐 다시 한번 플라이애쉬를 집진장치(108)에서 집진하고, 정제장치(109)에서 정제가스를 정제한다.
- [23] 본 장치에서는 중금속의 고온 휘발 등을 우려하여 무촉매에서 비교적 높지 않은 온도 450~850°C에서 1단 열분해하여 가스화 수율이 낮고, 타르 발생이 과다하다. 따라서 가스화 수율을 높이기 위해 타르의 개질이 필요한데, 무촉매 하에서 1000~1200°C에서 행한다. 바이오매스 중에 보통 유황분은 비교적 적게 포함되어 있음에도 불구하고, 배연탈황을 고려한 반면, 상대적으로 많은 인이나 Fuel-N에 의한 오염이나 공해발생에 대해서는 고려치 않아 제 2의 공해를 유발할 우려가 있다. 특히 이 공정에서는 원료 중에 존재하는 염소 이온에 의한 다이옥신 전환반응 억제를 위한 가스 급냉기(107)를 설치하고 있다.
- [24] 도 2는 종래의 고품위 폐기물의 2단촉매가스화장치로서 불순물이 적고 발열량이 높은 폐기물이라도, 소량의 피독물질 때문에 도 2에서 보는 바와 같이 1단, 유동층가스화로(110)에서 원료를 약 700~800°C에서 무촉매 유동층으로 부분산화와 열분해하고, 생성한 가연성 가스의 온도를 약 300°C 정도로 낮춘 뒤에 소석회 등을 첨가하여 Cl 및 S를 고정하여 이들을 사이클론(103)에서 집진 제거한 후에 가스혼합기(111) 및 연소로(112)에서 가연성 가스의 온도를 다시 높여서 가스개질기(113)에서 제 2단의 타르 촉매 개질 반응을 시키는데, NiO/MoO 촉매의 경우는 400~500°C에서 알루미나에 Ni, Cr 및 Fe 등을 담지한

촉매의 경우는 800~1000°C에서 반응되는 것으로 알려졌다. 도면부호 114는 보일러이며, 115는 가스저장조이며 도 1과 공통된 장치는 동일한 도면부호를 사용하였다.

발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [25] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로서, 보다 정제된 연료를 사용하여 1단 가스화 과정에서도 내피독성의 촉매가스화를 행하고 낮은 온도에서 가스화 수율을 높이며, 2단 촉매개질 반응에서는 타르의 가스화와 Tar-N과 가연성 가스 중의 HCN 등을 NH_3 로 전환토록 하는 것을 그 목적으로 한다.

- [26] 또한, 본 발명은 전체 공정온도를 낮추어 반응유지를 위한 계의 에너지 소비량을 적게 하여 가스 중의 CO_2 함유량을 최소화함으로써 생성가스의 단위 발열량을 높이고, 발생 회재도 용융상태가 아닌 비산회재(Fly ash)로 발생되게 함으로써 용융회재 급냉 시스템 등의 설치가 불필요하게 하여 반응기를 콤팩트하게 하는 것을 그 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [27] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 연료호퍼와 상기 연료호퍼의 후방에 설치되며, 중앙부에 상기 연료호퍼로부터의 장입구가 설치되고, 하부에 열풍기관과 스팀관이 설치된 촉매순환유동가스화로와 상기 촉매순환유동가스화로의 상부로부터의 배관이 몸체의 상부로 연결되어 플라이애쉬 등을 집진하는 사이클론과 상기 사이클론의 상부로부터의 관이 그 하부로 연결되고, 저층에는 고정상 필터흡착제층과 상층에는 유동촉매층이 형성된 촉매개질기와 상기 촉매개질기의 상부의 관이 그 중앙부로 연결되는 열교환기와 상기 열교환기의 후방에 위치하며, 본체와 타르저장조로 구성되고 타르를 순환하는 순환펌프로 구성되는 타르스크러버와 상기 타르스크러버의 후방에 위치하는 가스저장조로 구성된 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치를 제공한다.
- [28] 또한, 본 발명은 연료호퍼를 이용하여 가스화로의 중앙부로 바이오메스 유기 폐기물/석탄/중질유를 정제 혼합한 물질을 공급하는 연료공급단계; 연료와 촉매를 혼합하여, 공급된 열공기, 스팀과 함께 건조, 휘발화, 저온촉매가스화 및 부분연소가 이루어지는 촉매순환유동가스화단계; 상기 단계의 가스중 함유하는 플라이애쉬를 집진하는 집진단계; 저층의 필터를 거치며 가스를 개질하고, 상층의 타르 및 방향족과 결합한 질소, 인, 유황을 개질하는 촉매개질단계; 가스를 200°C 이하로 냉각하고, 응축액은 타르저장조로 보내는 열교환단계;

미전환된 타르나 미응축 액체는 응축하여 회수하되, 응축 액체를 가스 스트리핑을 행하는 타르스크러빙단계; 가스를 압축저장하는 가스저장단계;로 구성된 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법을 제공한다.

유리한 효과

- [29] 본 발명에서 사용되는 연료는 가스화 반응개시가 단일 연료물질보다 비교적 낮은 온도에서 시작되는데, 촉매를 이용하여 더욱 낮추어서 온도 유지에 필요한 산소소모를 줄이므로 저가 생산이 가능하다. 더욱이 가스화로의 작업온도가 낮아 방열손실도 적고, 슬래깅(Slagging)처리 시스템이 불필요하여 장치 소형화를 이룰 수 있고, 적은 공기사용으로 기존 산소 사용의 가스화 생성가스와 동일한 열량을 유지할 수 있어 보다 경제적이다.
- [30] 본 발명은 고 품위로 정제된 슬러지/석탄 혼합물을 저가의 고열량 가스 연료로 전환하는 청정에너지 생산기술이다.
- [31] 정제된 슬러지/석탄/기름 혼합물의 가스화는 단일 성분의 가스화보다도 낮은 온도에서 시작되며, 비록 가스화반응 개시온도가 높은 물질도 낮은 온도에서 함께 시작되어 짧은 시간에 마칠 수 있기 때문에 급속 가스화를 달성할 수 있다. 적은 회분량과 낮은 온도에 의한 플라이애쉬 등의 제어 용이로 장치 소형화가 가능하여 에너지 절감의 건설 및 운전의 효율화를 기할 수 있다. 중금속 및 염분이 극히 적어 연소 후처리 시스템이 불필요하다.
- [32] 가스화는 비교적 저온 운전이 가능한 유동층 방식을 택하였으며, 저온에서 가스화 반응이 가능한 저가의 천연 석회석 분말 또는 입상을 사용하여 850°C 운전으로 기존 무촉매 때의 1100°C 이상의 운전효과를 갖는다.
- [33] 기존 타르 개질기에서의 개질반응 온도를 가스화 반응온도보다 높게 보통 1200°C 이상에서 운전하나 본 장치에서는 낮게 650°C 이하로 하여 개질기에서 추가 열원공급이 불필요하며, 개질촉매 반응 이전에 촉매독 성분인 유화수소와 오산화인 가스 등을 생석회로 반응 고정시켜 제거하고, 이후 촉매에 의해 타르의 개질 및 Fuel-N의 NH_3 로의 전환을 높인다.
- [34] 기존 공정에서는 타르가 불필요 물질로 이를 재순환 또는 폐기처리하고 있으나, 본 공정에서는 이들 미반응 또는 촉매개질에서 발생된 타르 및 가스의 냉각 저장시에 발생하는 액체 생성물 등을 회수하여 타 용도로 사용하는 특징을 갖고 있다. 즉 기존의 석탄 가스화 과정에서 발생된 타르 등의 액체성분은 원하는 생성물이 아니므로 이를 가스화 과정에 재투입하거나 액체 연료로 사용하는 등의 추가설비나 이용 방안이 필요하다. 그러나 본 공정에서는 이를 응집물 형성의 응집제로 사용되므로, 문제시되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 바이오메스의 무촉매 고온 2단 가스화 장치의 개략도,
- [36] 도 2는 고품위 폐기물의 2단 촉매 가스화 장치 개략 공정도,
- [37] 도 3은 본 발명의 바이오메스 정제연료의 2단 촉매 가스화 장치도,
- [38] 도 4는 하수슬러지 정제 연료의 무촉매 및 촉매 가스화 특성 비교도,
- [39] 도 5는 하수슬러지 정제 연료의 2단 촉매 가스화 특성 비교도

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [41] 도 3은 본 발명의 바이오메스 정제 연료로부터 에너지를 가스 형태로 회수할 수 있는 촉매가스화 장치구성도이다.
- [42] 바이오메스 정제 연료는 기름응집법 또는 부선법에 의해 바이오메스와 석탄 중의 유기고형물만 선별적으로 기름과 함께 분리 회수된 가연성 물질로서 비가연 무기물질(이후 회분이라 칭함) 함유량은 건조물질 기준 6% 미만이고, 발열량은 7,000kcal/kg 이상인 고품위 고체연료이다.
- [43] 상기 연료가 장입되고 다음 장치로 연료를 공급하는 연료호퍼(10)가 설치되고, 연료호퍼(10)의 후방에는 촉매순환유동가스화로(20)가 설치된다.
- [44] 연료호퍼(10)로 공급되는 연료의 장입구는 촉매순환유동가스화로(20)의 중앙부에 설치될 수 있다.
- [45] 촉매순환유동가스화로(20)의 원추형 하부에 열공기관(21)과 스팀관(22)이 설치된다. 이 때 열공기관(21)은 원추형 하부에 맞게 설치하며, 스팀관(22)은 하부에서 15~30cm 상단에 끝단이 닿게 설치한다.
- [46] 촉매순환유동가스화로(20)의 상부에는 소형사이클론(23)이 더 설치될 수 있다.
- [47] 촉매순환유동가스화로(20)의 후방에는 사이클론(30)이 설치되고, 촉매순환유동가스화로(20)의 상부로부터의 관이 사이클론(30)의 상부측에 연결되고 가스중 플라이애쉬 등은 사이클론(30)의 하부로 모아진다. 사이클론(30)의 후방에는 촉매개질기(40)가 설치되고, 사이클론(30)의 상부로부터의 관(31)이 촉매개질기(40)의 하부로 연결된다.
- [48] 촉매개질기(40)는 그 내부의 하부에 고정상 필터흡착제층(41)을 장착하고 고정상 필터흡착제층의 상부는 유동촉매층(42)이 형성된다.
- [49] 상기 고정상 필터흡착제층(41)은 카트리지 형태로서 석면재질필터와 입상 알칼리토금속산화물계와 알칼리금속염의 입상분말이 혼합된 것이 적치될 수 있다.
- [50] 사이클론(30)의 상부에서 나오는 관(31)의 중간부에 밸브(32)를 개재하여 스팀관(33)을 연통하고 상기 촉매개질기(40)의 고정상 필터흡착제층(41)의 하부에 위치한 스팀분무기(43)에 연통될 수 있다.

- [51] 사이클론(30)에서 촉매개질기(40)로 유도되는 가스관에서 응축액이 발생치 않도록 상기 스팀관(33)을 통하여 가열 수증기를 혼입하여 잔류한 타르를 촉매개질기(40)에서 재차 가스화 개질토록 가스와 함께 분출한다.
- [52] 상기 촉매개질기(40)의 후방에는 통상의 열교환기(50)가 설치되고, 그 후방에는 타르스크러버(Tar Scrubber)(60)가 설치되되, 타르스크러버 본체(61)와 하측에 타르저장조(62)를 설치하고, 순환펌프(63)에 의하여 타르를 순환한다. 또한 타르저장조(62)는 촉매개질기(40)와 열교환기(50)에서 발생하는 타르를 수집하기 위해 각각의 하부관과 타르밸브(64)를 개재하여 연통되어 있다.
- [53] 타르스크러버(60)의 후방에는 가스저장조(70)가 설치되고, 그 사이에는 연료가스저장펌프(71)가 배치된다.
- [54] 이하, 본 발명의 장치를 이용한 청정가스의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [55] 연료호퍼(10)로부터 투입되는 정제 혼합 연료를 촉매 순환유동 가스화로(20)에서 열공기관(21)과 스팀관(22)을 거쳐 공급되는 공기 또는 산소와 수증기에 의해 건조, 휘발화, 저온촉매가스화, 열분해 가스화 및 부분연소 반응이 일어난다. 가스화 원추형 하부 끝에서는 미반응 연료가 공기 또는 산소만으로 접촉되어 완전 연소반응한다.
- [56] 촉매순환유동가스화로(20)에 투입되는 공기 또는 산소의 비율은 정제 혼합연료의 완전연소 이론 공기량에 대하여 0.3~0.7정도, 수증기는 공기에 대한 부피비로 0.5~10배로 한다. 촉매순환유동가스화로(20) 내의 가스화 공정의 유동촉매제는 유동화가 가능하도록 입상 또는 분말로서 천연의 석회석, 석회고토, 생석회나 칼슘, 마그네슘, 바륨 등의 알칼리 토금속과 그의 산화물, 칼륨 등의 알칼리 금속과 그의 산화물 및 알루미늄 또는 이들의 혼합물 등으로 최고온도를 900℃ 이하로 고속운전을 하며, 예를 들면 가스 체류시간이 2~4초 되도록 한다.
- [57] 바람직하기로 850℃ 이하에서 부분산화와 저온 촉매열분해반응이 동시에 일어나도록 하며, 시스템 열원 공급을 위한 부분 산화시 대부분의 가스화공정은 고온으로 산소를 사용하나 신공정에서는 고품위 연료와 비교적 저온 반응으로 연료 산화제로서 공기 사용시에도 기존공정의 산소 사용시와 같은 열량의 가스 생산이 가능한 것이다. 이 때 공기는 가스화로 최하단부에서 분사되도록 하여 가스화로 최하부는 산소과잉 상태로 미반응 가연성 물질의 완전연소를 기할 수 있게 한다.
- [58] 촉매순환유동가스화로(20)의 상부에 소형사이클론(23)을 설치하여 비산된 촉매 또는 미반응 원료와 중질 타르와 같은 연료응집물을 효율적으로 집진하여 촉매순환가스화로(20)로 재순환시켜서 가스화반응이 완결토록 할 수도 있다.
- [59] 사이클론(30)에서는 소량의 비산화재는 효율적으로 집진 제거한다.

- [60] 촉매개질기(40)는 2층으로 구성되며 저층의 고정상 필터흡착체층(41)은 카트리지형이며, 그의 상층은 유동촉매층(42)으로 이루어진다.
- [61] 고정상 필터흡착체층(41)에서는 먼저 석면사 필터로 미세 플라이에쉬를 제진하고, 유황과 인피독을 산화칼륨과 탄산나트륨 흡착제로서 화학흡착하여 제거하며, 제독필터는 일정 사용 후 재생 또는 교환한다. 예로서 가스화 과정에서 발생된 황화수소(H_2S)는 CaO 와 반응하여 CaS 로 반응흡착하며, PH_4 -halogen 등의 증기화합물은 Na_2CO_3 와 반응하여 $NaPO_4$ 염으로 반응되어 각각 선택적으로 화학흡착하게 한다. 인 성분은 $P^a H^b S^c$ Halogen ($\alpha=1-7, \beta=0-5, \gamma=0-7, \delta=0-7$)으로 전환 화학흡착한다. 가스화 과정에서 발생하는 $P^x S^y$ 화합물들은 마찬가지로 각각의 선택적 화학흡착물질과 반응되거나 칼슘염으로 함께 화학흡착된다.
- [62] 유동촉매층(42)의 유동촉매는 타르의 가스화 분해 및 방향족 질소, HCN 등을 알칸(Alkane) 또는 알켄(Alkene) 화합물과 NH_3 로 전환하는 역할을 한다. 사용되는 개질 촉매로는 $Ni, Fe, Co, Mo, Mn, Zr, Ti, Ce, Ru, Rh, Pt$ 등의 단일 금속과 산화금속 또는 이들의 혼합형태의 촉매로도 사용할 수 있으며, 사용온도는 $650^\circ C$ 이하가 바람직하다.
- [63] 개질 반응을 마친 가스는 열교환기(50)에서 열교환하여 가스를 $200^\circ C$ 이하로 냉각하고, 응축액은 타르저장조(62)로 보낸다. 열교환 냉각매체는 가스화 공정에 사용되는 공기 또는 산소와 물을 사용하여 고온 공기와 수증기로 변환시킨다. 이때 열교환기(50)는 고온용 재질의 금속 열교환기 사용으로 에너지 이용효율을 제고할 수 있다.
- [64] 촉매개질기(40)에서 미전환된 타르나 미응축 액체는 타르스크러버(60)에서 응축되어 타르저장조(62)로 회수된다. 이 때 분진 및 타르의 회수효율을 높이고자 $150^\circ C$ 이하의 응축 액체를 타르순환펌프(63)로 타르스크러버(60) 상부로 다시 보내어 가스 스트리핑(stripping)을 행한다.
- [65] 그 후 생성된 청정 가스연료는 가스저장조(70)에 청정 가스연료를 압축하여 저장한다.
- [66] 이하, 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.
- [67] 실시예 1: 촉매가스화에 의한 가스발생 효율 제고효과
- [68] SOCA(Sludge-Oil-Coal Agglomerates)의 Fe_2O_3/CaO 혼합촉매 가스화 특성은 무촉매 가스화와 유사한 운전 조건 하에 무게기준으로 혼합촉매:SOCA=3.4:1로 균일하게 혼합하여 가스화 가스 생성물의 상태는 도 4와 같다. 혼합촉매 사용시 가스화 반응개시는 $230^\circ C$ 로 무촉매시 $560^\circ C$ 에 상당히 낮은 온도에서 개시되었으며, 무촉매 시에 비해 CO 전환은 적고, 탄화수소가 많이 발생되었는데 대부분 메탄가스인 것으로 확인되었다. 무촉매 가스화에서는

850°C 이상에서 탄화수소 발생이 왕성하고, CO 발생도 1050°C 이상에서 왕성하였으나, 혼합촉매 사용시 CO와 탄화수소가 500°C 전후에서 왕성하게 발생되고, 특히 CO는 850°C 정도에서 다시 최대 발생되면서 짧은 시간 내에 가스화반응이 완결된다. 혼합촉매 사용 가스화반응 후에 측정한 미반응 차르 발생량은 약 0.35%로 미미하였으나, 무촉매로 1050°C에서 2시간 유지 후에 잔류 차르 발생량 약 11.31% 보다 우수한 결과를 보였다.

[69] 실시예 2 : 2단 촉매 가스화에 의한 타르발생 저감 및 Fuel-N 공해물질 발생저감 효과

[70] 제 1단 가스화에서 알칼리토금속의 산화물인 CaO 촉매를 사용하고 2단 촉매개질과정에서 NiO촉매를 사용한 결과 도 5에서 보는 바와 같이 제 1단 촉매 CaO만 사용한 경우에 비해 CO 발생은 비슷하나 탄화수소 발생은 약간 증가하며 짧은 시간에 반응이 완료되었다. 그러나 표 1에서 보는 바와 같이 산화칼슘을 1단 촉매로 사용한 후에 2단 촉매로 NiO와 MnO₂를 사용한 결과 1차 촉매만 사용한 경우에 비해 타르 발생 및 NH₃와 HCN 발생이 현저하게 적었는데 이는 대부분 타르 개질반응과 Fuel-N이 바로 N₂로의 전환되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편 MnO₂ 촉매는 NiO 촉매에 비해 타르개질반응이 열등하고 Fuel-N이 HCN으로 전환되었을 뿐 암모니아까지 전환되지 못하여 NiO 촉매가 2단 촉매로서 Fuel-N 개질에 보다 우수함을 보였다.

[71] [표 1] 2단 촉매 사용에 의한 Tar 및 Fuel-N 전환반응 실험 결과

[72]

| 촉매 구성 | 전환율 (%) | 타르발생율 (%) | NH ₃ 발생율 (%) | HCN발생율 (%) | 가스화 45분 경과시 가연성 가스 조성 (ppm) | | | | | |
|-------------------------------|---------|-----------|-------------------------|------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | | | | | CO | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₆ | C ₄ H ₁₀ |
| 1단:CaO 2단:없음 | 99.08 | 3.385 | 0.889 | 0.656 | 14,805 | 209 | 12 | 76 | 223 | 4,670 |
| 1단:CaO 2단:NiO | 99.90 | 0.123 | 0.278 | 0.045 | 14,429 | 305 | 4,974 | 6,223 | 4,228 | 367 |
| 1단:CaO 2단:MnO ₂ | 99.84 | 0.703 | 0.465 | 0.164 | 15,766 | 12,134 | 46 | 408 | 2,102 | 1,263 |

청구의 범위

- [1] 연료호퍼(10)와,
상기 연료호퍼(10)의 후방에 설치되며, 중앙부에 상기 연료호퍼(10)로부터의 장입구가 설치되고, 하부에 열풍기관(21)과 스팀관(22)이 설치된 촉매순환유동가스화로(20)와,
상기 촉매순환유동가스화로(20)의 상부로부터의 배관이 몸체의 상부로 연결되어 플라이애쉬 등을 집진하는 사이클론(30)과,
상기 사이클론(30)의 상부로부터의 관이 그 하부로 연결되고, 저층에는 고정상 필터흡착체층(41)과 상층에는 유동촉매층(42)이 형성된 촉매개질기(40)와,
상기 촉매개질기(40)의 상부의 관이 그 중앙부로 연결되는 열교환기(50)와,
상기 열교환기(50)의 후방에 위치하며, 본체(61)와 타르저장조(62)로 구성되고 타르를 순환하는 순환펌프(63)로 구성되는 타르스크러버(60)와,
상기 타르스크러버(60)의 후방에 위치하는 가스저장조(70)로 구성된 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치.
- [2] 청구항 1에 있어서,
상기 촉매순환유동가스화로(20)의 상부에는 소형사이클론(23)을 더 구비한 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치.
- [3] 청구항 1에 있어서,
상기 촉매개질기(40)는 고정상 필터흡착체층(41)의 하부에 스팀분무기(43)가 더 설치된 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치.
- [4] 청구항 1에 있어서,
상기 고정상 필터흡착체층(41)은 카트리지 형태로서 석면재질필터와 입상 알칼리토금속산화물계와 알칼리금속염이 혼합된 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치.
- [5] 청구항 1에 있어서,
상기 타르저장조(62)는 발생된 타르를 수집토록 상기 촉매개질기(40)와 상기 열교환기(50)의 각각의 하부관과 타르밸브(64)를 개재하여 연통되어 있는 것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 장치.
- [6] 연료호퍼를 이용하여 가스화로의 중앙부로 바이오메스 유기 폐기물/석탄/중질유를 정제 혼합한 물질을 공급하는 연료공급단계;
연료와 촉매를 혼합하여, 공급된 열공기, 스팀과 함께 건조, 휘발화, 저온촉매가스화 및 부분연소 반응이 발생하는 촉매순환유동가스화단계;

상기 촉매순환유동가스화단계에서 발생하는 가스중 함유하는
플라이애쉬를 집진하는 집진단계;
저층의 고정상 흡착체층을 거치며 가스를 개질하고, 상층의
유동촉매층에서 타르 및 방향족과 결합한 질소, 인, 유황을 개질하는
촉매개질단계;
가스를 200°C 이하로 냉각하고, 응축액은 타르저장조로 보내는
열교환단계;
미전환된 타르나 미응축 액체는 응축하여 회수하되, 응축 액체를 가스
스트리핑을 행하는 타르스크러빙단계;
가스를 압축저장하는 가스저장단계;
로 구성된 것을 특징으로 하는
바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.

- [7] 청구항 6에 있어서,
상기 촉매순환유동가스화단계의 상기 촉매는 유동화가 가능한 입상 또는
분말의 천연 석회석, 석회고토, 생석회나 칼슘, 마그네슘, 바륨 등의 알칼리
토금속과 그의 산화물, 칼륨 등의 알칼리 금속과 그의 산화물 및 알루미늄
또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는
바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.
- [8] 청구항 6에 있어서,
상기 촉매순환유동가스화단계는 비산된 촉매 또는 연료응집물을 소형
사이클론(23)을 통하여 다시 촉매순환유동가스화로(20)로 순환유동하는
단계를 더 포함하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.
- [9] 청구항 6에 있어서,
상기 촉매개질단계는 상기 고정상 흡착체층(41)의 하부에 개질반응 촉진
및 배관 막힘 방지를 위하여 수증기를 분무하며, 650°C 이하에서 운전하는
단계를 더 포함하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.
- [10] 청구항 6 또는 9에 있어서,
상기 촉매개질단계는 상기 고정상 흡착체층(41)에서 황화수소는 CaS로, 인
성분은 $P\overset{\alpha}{H}\overset{\beta}{S}\overset{\gamma}{Halogen}$ ($\alpha=1-7, \beta=0-5, \gamma=0-7, \delta=0-7$)으로 전환 화학흡착하는
것을 특징으로 하는 바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.
- [11] 청구항 6에 있어서,
상기 촉매개질단계의 상기 유동촉매층(42)의 유동촉매는 타르의 가스화
분해 및 방향족-질소, HCN 등을 알칸(Alkane) 또는 알켄(Alkene) 화합물과
 NH_3 로 전환하는 역할을 가진 Ni, Fe, Co, Mo, Mn, Zr, Ti, Ce, Ru, Rh, Pt 등의
단일 금속과 산화금속 또는 이들의 혼합 형태인 것을 특징으로 하는

바이오메스 정제연료의 저온 촉매가스화 방법.

요약서

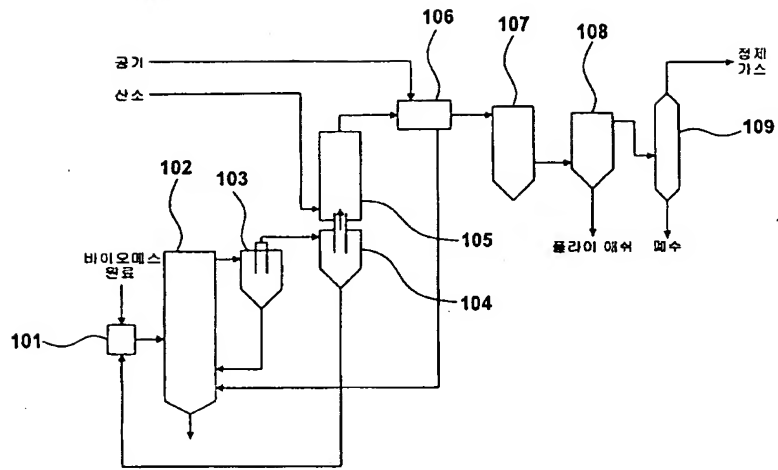
본 발명은 처리 곤란한 바이오메스를 열병합 복합발전 연소 가능한 청정 가스 연료로 전환하는데 그 목적이 있다.

본 가스화 기술은 기존 가스화 기술과는 달리 1단에서 유동층 촉매가스화를 행하고 2단에서도 타르의 가스화 개질뿐만 아니라 타르중 질소와 가연성 가스 중의 HCN 등을 NH_3 로 전환하는 촉매개질반응을 행한다.

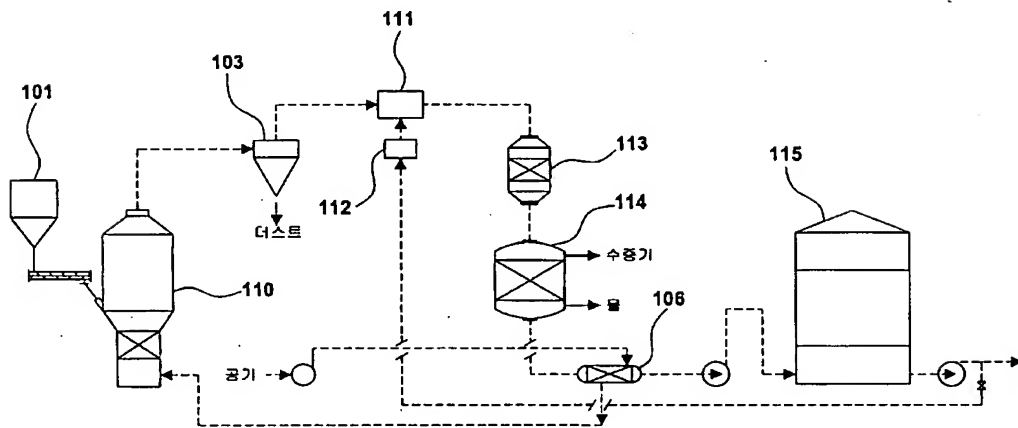
가스화 전체 공정의 온도는 회재 용융온도보다 낮아 분말상 회재가 발생되어 처리도 간편하고, 공정 온도가 낮아 방열 손실도 적어 소형의 고발열량 가스 반응기 설계가 가능하다.

또한 발생된 타르는 회수하여 타 공정에 재이용하며, 가스연료는 소량 암모니아가 함유된 특징이 있다.

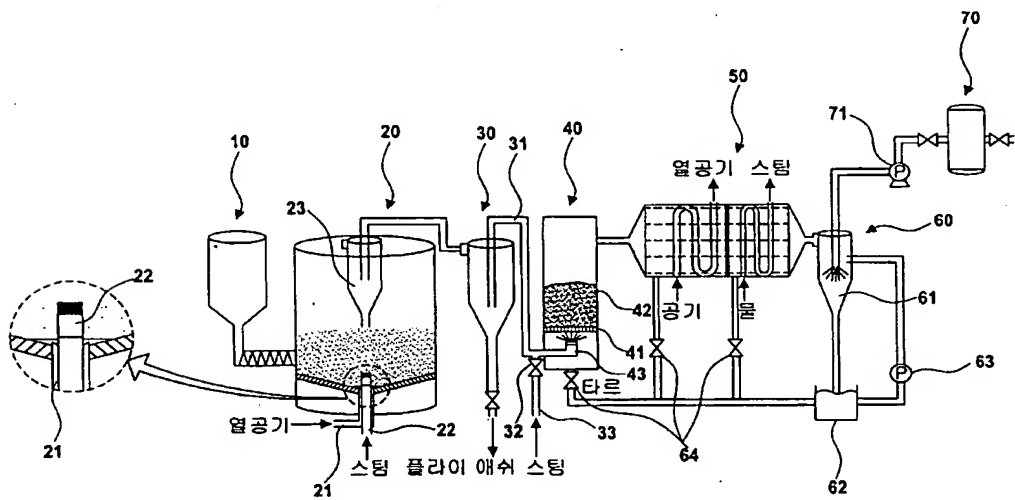
[Fig. 1]



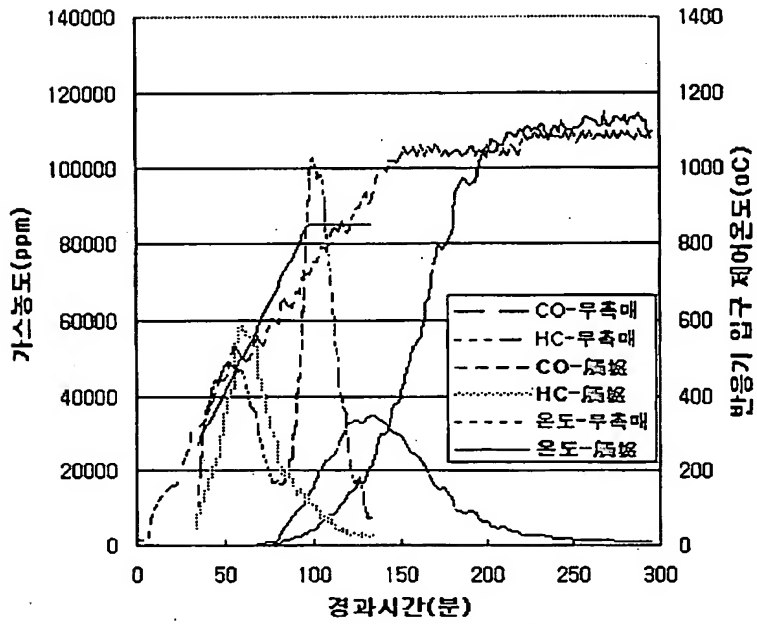
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

